

PROCEDE POUR LA FABRICATION DE REVETEMENTS ANTIADHESIFS

Publication number: FR2372874

Publication date: 1978-06-30

Inventor:

Applicant: WACKER CHEMIE GMBH (DE)

Classification:

- international: C08K5/00; C09J7/02; C08K5/00; C09J7/02; (IPC1-7):
C09D3/82

- European: C08K5/00; C09J7/02H

Application number: FR19770034289 19771115

Priority number(s): DE19762654893 19761203

Also published as:



US4184006 (A1)



NL7712351 (A)



GB1540573 (A)



DE2654893 (A1)



BE861426 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for FR2372874

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 372 874

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 34289

(54) Procédé pour la fabrication de revêtements antiadhésifs.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 09 D 3/82.

(22) Date de dépôt 15 novembre 1977, à 15 h 41 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 3 décembre 1976, n. P 26 54 893.6 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 26 du 30-6-1978.

(71) Déposant : Société dite : WACKER-CHEMIE G.M.B.H., résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud.

L'invention concerne un perfectionnement aux procédés de fabrication de revêtements antiadhésifs, c'est-à-dire de revêtements repoussant les adhésifs, par application sur les surfaces qu'il s'agit de rendre anti-adhésives de mélanges constitués pour l'essentiel par (1) un diorganopolysiloxane présentant dans chaque motif terminal un groupe vinylique lié à un silicium et dépourvu pour le reste de liaisons multiples aliphatiques, (2) un organopolysiloxane présentant au moins 3 atomes d'hydrogène liés à un silicium par molécule, (3) un complexe d'un vinyl-siloxane avec le platine et (4) un inhibiteur de l'addition de l'hydrogène lié au silicium sur la liaison multiple aliphatique à température ambiante, et par réticulation de façon connue des organopolysiloxanes (1). Le perfectionnement consiste surtout dans le fait que les mélanges sans solvant à 4 constituants de la nature indiquée plus haut, utilisés selon l'invention, sont plus stables que les mélanges sans solvant à 4 constituants de la nature indiquée plus haut, utilisés dans les procédés connus et que les mélanges utilisés selon l'invention donnent des revêtements présentant une résistance mécanique élevée, même sans addition d'autres composés.

On obtient ce perfectionnement en utilisant comme inhibiteur de l'addition de l'hydrogène lié au silicium sur les liaisons multiples aliphatiques à température ambiante (4) au moins un composé organique ou silicoorganique ayant un point d'ébullition d'au moins 25°C à 760 mm Hg (absolu) et ayant au moins une liaison triple aliphatique.

On connaît déjà des procédés pour fabriquer des revêtements antiadhésifs en portant sur les surfaces qu'il s'agit de rendre antiadhésives, des mélanges constitués essentiellement par (1) un diorganopolysiloxane présentant un groupe vinylique dans chaque motif terminal et dépourvu pour le reste de liaisons multiples aliphatiques, (2) un organopolysiloxane présentant au moins 3 atomes d'hydrogène liés à un silicium par molécule, (3) un complexe d'un vinylsiloxane avec le platine et (4) un inhibiteur de l'addition de l'hydrogène lié au silicium sur la liaison multiple aliphatique à température ambiante et par réticulation des organopolysiloxanes (1) de façon connue en soi (voir par exemple le brevet FR 2 128 520 de la Dow Corning Ltd). Le procédé selon l'invention possède l'avantage par rapport à ces procédés connus que les mélanges utilisés de 4 composants du genre décrit plus haut sont stables, qu'ils ont donc une vie en pot plus longue,

qu'ils réticulent néanmoins très rapidement aux températures de réticulation utilisées dans la pratique et qu'ils donnent même 5 heures ou plus longtemps après leur préparation des revêtements ayant le même pouvoir ou pratiquement le même pouvoir anti-adhésif que des revêtements obtenus à partir de mélanges fraîchement préparés.

On connaît également un procédé pour la fabrication de revêtements antiadhésifs par application de mélanges au moins 10 pratiquement dépourvus de solvants comme les mélanges selon le brevet FR. 2 128 520 et les mélanges selon l'invention, comprenant également un diorganopolysiloxane contenant dans chaque motif terminal un groupe vinylique lié à un silicium et dépourvu pour le reste de liaisons aliphatiques multiples, (2) un organopolysiloxane présentant au moins 15 3 hydrogènes liés à un silicium par molécule (3) par exemple un complexe du platine et (4) comme inhibiteur de l'addition de l'hydrogène lié au silicium à température ambiante un composé organique ayant un point d'ébullition d'au moins 25°C à 760 mm Hg (absolu) et au moins une liaison multiple, par exemple le méthyl-2-hydroxy-2 butine-ol-1, comme les mélanges 20 selon l'invention (voir par exemple le brevet FR 2 232 575 de Shinetsu Chemical Co.). Par rapport à ce deuxième procédé connu, le procédé selon l'invention présente notamment l'avantage que l'on obtient des revêtements de solidité mécanique élevée, même sans utilisation d'organopolysiloxane n'ayant que, dans chaque 25 motif terminal, un hydrogène lié à un silicium (composant b des mélanges selon le brevet FR 2 232 575) et un méthylvinylpolysiloxane avec au moins 3 groupes vinyliques liés à un silicium par molécule (composant c des mélanges selon le brevet Fr 2 232 575), ce qui entraîne des frais moins élevés dus aux doses nécessaires 30 plus faibles.

L'invention a pour objet un procédé de fabrication de revêtements antiadhésifs par application sur les surfaces qu'il s'agit de rendre antiadhésives de mélanges constitués pour l'essentiel de (1) un diorganopolysiloxane présentant dans chaque motif 35 terminal un groupe vinylique lié à un silicium et dépourvu pour le reste de liaisons multiples aliphatiques, (2) un organopolysiloxane présentant au moins 3 atomes d'hydrogène liés au silicium par molécule, (3) un complexe d'un vinylsiloxane avec le platine et (4) un inhibiteur de l'addition de l'hydrogène lié au 40 silicium sur une double liaison à température ambiante et par

réticulation de façon connue des organopolysiloxanes (1), caractérisé par le fait qu'on utilise comme inhibiteur (4) de l'addition de l'hydrogène lié au silicium sur la liaison multiple aliphatique à température ambiante au moins un composé organique ou silico-organique ayant un point un point d'ébullition d'au moins 25°C à 760 mm Hg (absolu) et comportant au moins une liaison triple aliphatique.

Les diorganopolysiloxanes (1) présentent pour chaque motif terminal un groupe vinylique lié à un silicium et dépourvus par ailleurs de liaisons multiples aliphatiques sont de préférence ceux de la formule générale

(CH₂=CH)(CH₃)₂SiO(SiR₂O)_nSi(CH₃)₂(CH=CH₂)
dans laquelle R signifie des restes alkyles identiques ou différents monovalents, dépourvus de liaisons multiples aliphatiques, éventuellement substitués, et n est un nombre ayant une valeur telle que les diorganopolysiloxanes possèdent une viscosité de 40 à 100 000 cP à 25°C.

A l'intérieur ou le long de la chaîne d'organopolysiloxane de la formule indiquée plus haut, il peut exister en plus des motifs diorganopolysiloxanes, c'est-à-dire des motifs de formule générale SiR₂O, d'autres motifs de siloxane normalement non représentés. On peut citer comme exemple de ces autres motifs de siloxane existant le plus souvent comme impuretés ceux de formules RSiO_{3/2}, R₃SiO_{1/2} et SiO_{4/2}, R ayant chaque fois la signification indiquée plus haut. La quantité de ces autres motifs siloxanes est de préférence au maximum de 10 moles pour cent, plus particulièrement au maximum de 1 mole pour cent.

On peut citer comme restes d'hydrocarbures liés à SiC autres que les groupes vinyliques dans les diorganopolysiloxanes (1) et ainsi comme restes d'hydrocarbures dépourvus de liaisons multiples aliphatiques R dans les formules indiquées plus haut, des restes alkyles avec 1 à 18 atomes de carbone tels que les restes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec. butyle ainsi qu'octadécyle ; des restes cycloalkyles avec 5 à 18 atomes de carbone comme le reste cyclohexyle et le reste cycloheptyle ainsi que des restes méthylcyclohexyles ; des restes aryles comme le reste phényle et xényle ; des restes alkaryles comme les restes tolyles et des restes aralkyles comme les restes tolyle et des restes aralkyles comme le reste benzyle et le reste bêta-phényl-éthyle.

On peut citer comme exemples de restes d'hydrocarbures

substitués liés à SiC dans les diorganopolysiloxanes (1) et ainsi de restes d'hydrocarbures R dépourvus de liaisons aliphatiques multiples dans les formules indiquées plus haut, des restes d'hydrocarbures halogénés dépourvus de liaisons multiples aliphatiques comme le reste trifluoro-3,3,3 propyle et les restes o,p et m-chlorophényles.

Ne serait-ce qu'à cause de leur grande accessibilité, 50% au moins de préférence, plus particulièrement 90% au moins du nombre des restes organiques liés à SiC autres que les groupes vinyliques dans les diorganopolysiloxanes (1), donc des restes R dans les formules indiquées plus haut, sont des restes méthyles.

Pour les diorganopolysiloxanes (1), il peut s'agir de copolymères d'une seule espèce ou de mélanges de copolymères différents ayant le même degré de polymérisation ou de mélanges de polymères identiques ou différents de degrés de polymérisation différents. Quand les diorganopolysiloxanes (1) contiennent des motifs diorganosiloxanes différents, ces motifs différents peuvent se présenter en distribution statistique ou sous forme de polymères séquencés.

Si on désire un pouvoir antiadhésif spécialement élevé en même temps qu'une accessibilité spécialement facile pour les diorganopolysiloxanes (1), par exemple pour la fabrication d'emballages pour des aliments, tous les restes organiques liés à SiC, autres que les groupes vinyliques dans les diorganosiloxanes (1), seront de préférence des restes méthyles. Si au contraire on désire un pouvoir antiadhésif plus faible, par exemple pour les supports protecteurs pour les étiquettes autocollantes, on réalise ceci avantageusement par le fait que 3 à 30 moles pour cent, de préférence 5 à 20 moles pour cent des motifs diorganosiloxanes dans les diorganopolysiloxanes (1) seront des motifs diphénylsiloxanes, tandis que 50% au moins du nombre des restes alkyles, dans les motifs diorganosiloxanes restants des diorganopolysiloxanes (1), seront des groupes méthyles. Plus est faible le pourcentage en unités diphénylsiloxane, plus est grand le pouvoir antiadhésif.

La viscosité des diorganopolysiloxanes (1) sera de préférence 40 à 10 000 cP à 25°C, plus particulièrement 50 à 5 000 cP à 25°C.

On peut utiliser comme organopolysiloxanes (2) présentant au moins 3 atomes d'hydrogène liés à un silicium par molécule

dans le procédé selon l'invention, les mêmes organosiloxanes présentant au moins 3 atomes d'hydrogène liés à un silicium par molécule mise en oeuvre dans tous les procédés connus jusqu'ici pour la fabrication de revêtements antiadhésifs à partir de diorganosiloxanes présentant dans les motifs terminaux des groupes vinyliques, d'organosiloxanes présentant au moins 3 atomes d'hydrogène liés à un silicium par molécule et de catalyseurs favorisant l'addition de l'hydrogène lié au silicium sur les groupes vinyliques.

Dans les organopolysiloxanes (2), présentant au moins 3 atomes d'hydrogène liés à un silicium par molécule, les valences du silicium non saturées par des atomes d'hydrogène et siloxane-oxygène, seront saturées de préférence par des restes méthyle, éthyle et/ou phényle. Ces organopolysiloxanes sont de préférence de formule générale

$R'Si(CH_3)_2O(SiR'^2O)_p Si(CH_3)_2R'$,
dans laquelle R' signifie un hydrogène ou un reste méthyle, éthyle et/ou phényle, avec la condition supplémentaire qu'à un atome de Si ne soit lié qu'un atome d'hydrogène, qu'il y ait en moyenne au moins 0,2 atome d'hydrogène lié à un silicium par motif SiR'^2O et évidemment aussi que par molécule il y ait au moins 3 atomes d'hydrogène liés à un silicium et que p soit un nombre entier ayant une valeur telle que la viscosité des organopolysiloxanes (2) soit de 4 à 130 CP.

De préférence, la proportion des atomes d'hydrogène liés à un silicium sera de 0,2 à 1,6 pour cent en poids, plus particulièrement de 1,03 à 1,46 pour cent en poids par rapport au poids des organopolysiloxanes (2).

On peut citer comme exemples d'organopolysiloxanes (2) selon la formule indiquée plus haut notamment des copolymères à partir de motifs diméthylhydrogénosiloxane, méthylhydrogénosiloxane, diméthylsiloxane et triméthylsiloxane, des copolymères à partir de motifs triméthylsiloxane, des méthylhydrogénosiloxane et méthylhydrogénosiloxane, des copolymères à partir de motifs triméthylsiloxane, diméthylsiloxane et méthylhydrogénosiloxane, des copolymères à partir de motifs méthylhydrogénosiloxane et triméthylsiloxane, des copolymères de motifs méthylhydrogénosiloxane, diphenylsiloxane et triméthylsiloxane, des copolymères de motifs méthylhydrogénosiloxane, diméthylhydrogénosiloxane et diphenylsiloxane, des copolymères de motifs méthylhydrogénosiloxane, phénylméthylsiloxane, triméthylsiloxane et/ou diméthylhydrogén-

siloxane, des copolymères de motifs méthylhydrogénosiloxane, diméthylsiloxane, diphenylsiloxane, triméthylsiloxane et/ou diméthylhydrogénosiloxane ainsi que des copolymères de motifs diméthylhydrogénosiloxane, triméthylsiloxane, phénylhydrogénosiloxane, diméthylsiloxane et/ou phénylethylsiloxane.

De préférence toutefois toutes les valences du silicium non saturées par des atomes d'hydrogène et d'oxygène du siloxane dans les organopolysiloxanes (2) seront saturées par des restes méthyles. Ceci signifie que dans la formule indiquée plus haut pour l'organopolysiloxane (2) quand R' n'est pas l'hydrogène, chaque R' désigne un reste méthyle.

On connaît bien des procédés pour la fabrication des organopolysiloxanes (2), y compris des organopolysiloxanes (2) du genre préféré, ainsi que des procédés de fabrication de diorganopolysiloxane (1).

On peut utiliser des mélanges de divers organopolysiloxanes. Mais on peut également n'utiliser qu'un genre d'organopolysiloxane (2).

On met en oeuvre l'organopolysiloxane (2) de préférence dans des quantités de 0,5 à 3 équivalents gramme d'atome d'hydrogène liés à un silicium par molécule gramme de groupe vinylique lié à un silicium dans les diorganopolysiloxanes (1).

Le complexe de platine d'un vinylsiloxane (3) utilisé dans le cadre de l'invention peut être un complexe avec ou sans halogène minéral décelable. Il peut donc être par exemple un produit de réaction contenant du chlore obtenu à partir d'acide chloro-platinique et de divinyl-1,3, tétra-méthyl-1,1,3,3 disiloxane. La préparation détaillée d'un tel produit de réaction se trouve dans le brevet Fr 1 480 409 de la Dow Corning Corporation. Un autre exemple d'un complexe de platine d'un vinylsiloxane contenant un halogène est le produit obtenu par un mélange de 0,2 g de PtCl_4 dans 5 ml d'éthanol absolu avec 113,6 g d'un diméthylpolysiloxane de viscosité 1 100 cP à 23°C présentant comme motifs terminaux des motifs vinyldiméthylsiloxanes, et distillation de l'éthanol à 30°C et 0,2 mm Hg (absolu). Toutefois, on préfère spécialement des complexes de platine de vinylsiloxane dépourvus d'halogène, c'est-à-dire par exemple les produits de réaction de l'acide chloroplatinique avec le divinyl-1,3 tétra-méthyl-1,1,3,3 disiloxane débarrassés de l'halogène pendant ou après la réaction. On a décrit en détail des complexes de platine

d'un vinylsiloxane dépourvu d'halogène, donc spécialement préféré dans le cadre de l'invention, par exemple dans le brevet FR 2 016 946 de la General Electric Company.

On utilise de préférence le complexe de platine d'un vinylsiloxane (3) dans des quantités de 1 à 100 ppm en poids (parties en poids par million de parties en poids), notamment de 40 à 60 ppm en poids calculé chaque fois comme Pt par rapport au poids total de tous les composés organiques du silicium mis en oeuvre dans l'opération.

10 Les inhibiteurs de l'addition de l'hydrogène lié à un silicium à une liaison multiple aliphatique à température ambiante utilisés selon l'invention sont de préférence des composés organiques ou silico-organiques (on désigne également les composés silico-organiques comme des composés organiques du silicium) avec un point d'ébullition d'au moins 25°C à 760 mm Hg (absolu) et au moins une liaison triple aliphatique dépourvue d'atome d'azote et de phosphore ainsi que de groupes carbonyles en position alpha par rapport à l'atome de carbone d'où part une liaison triple aliphatique ainsi que des groupes mercapto et carboxyles.

20 On peut citer comme inhibiteur (4) préféré notamment le méthyl-2 butine-3 ol-2 et l'éthynylcyclohexanol, ainsi que le butine-2, la méthyl-2 butène-1 ine-3 $\text{CH}_2 \equiv \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_3$, le phénylacétylène, le phényltris (propine-1-oxy)silane, le diméthyl-2,5 hexine-3 diol-2,5 et le diméthyl-3,5 hexine-1 ol-3.

25 On connaît déjà des composés organiques ou silico-organiques avec un point d'ébullition d'au moins 25°C à 760 mm Hg (absolu) et au moins une liaison triple aliphatique comme inhibiteurs de l'addition d'hydrogène lié à un silicium sur des liaisons multiples aliphatiques (voir par exemple le brevet FR 1 528 464 de la Dow Corning Corporation).

30 On utilise avantageusement dans des quantités d'au moins 2 moles C ≡ C par atome gramme de platine les composés organiques ou silico-organiques ayant un point d'ébullition d'au moins 25°C à 760 mm Hg (absolu) et au moins une liaison aliphatique triple mis en oeuvre selon l'invention comme inhibiteurs de l'addition de l'hydrogène lié à un silicium sur la liaison multiple à température ambiante.

35 On préfère utiliser de 0,1 à 0,8% en poids de ces agents par rapport à la masse totale des composés silico-organiques mis en oeuvre.

40 L'expression utilisée dans la description et les revendications "mélange constitué essentiellement par (1) ..." signifie que les mélanges utilisés selon l'invention sont constitués au

moins à 98% en poids par un diorganosiloxane présentant dans chaque motif terminal un groupe vinylique lié à un silicium et dépourvu pour le reste de liaisons multiples aliphatiques, (2) un organopolysiloxane présentant au moins trois atomes d'hydrogène liés à un silicium par molécule, (3) un complexe du platine d'un vinylsiloxane et (4) par un composé organique ou silico-organique ayant un point d'ébullition d'au moins 25°C à 760 mm Hg (absolu) et au moins une liaison aliphatique triple, mélanges qui sont donc dépourvus notamment d'eau et de solvant en quantité dépassant celle du solvant utilisé éventuellement comme diluant du complexe du platine.

L'ordre pour le mélange des composants (1), (2), (3) et (4) n'est pas décisif ; pratiquement, il s'est toutefois confirmé d'ajouter en dernier lieu le composant (2), c'est-à-dire l'organopolysiloxane contenant l'hydrogène lié à un silicium au mélange des autres composants.

L'application du mélange essentiellement constitué (1) par un diorganopolysiloxane présentant dans chaque motif terminal un groupe vinylique et dépourvu pour le reste de liaisons multiples aliphatiques, (2) un organosiloxane présentant au moins 3 atomes d'hydrogène liés à un silicium par molécule, (3) un complexe du platine d'un vinylsiloxane et (4) au moins un composé organique ou silico-organique ayant un point d'ébullition d'au moins 25°C à 760 mm Hg (absolu) et au moins une liaison aliphatique triple sur les surfaces à rendre antiadhésives, peut avoir lieu de n'importe quelle façon convenant et connue pour la fabrication de revêtements à partir de corps liquides par exemple par immersion, par enduction, par coulée, par rinçage, par enduction au rouleau, par impression par exemple à l'aide d'un dispositif de revêtement par gravure offset, par enduction à la râcle ou au câble y compris avec une baguette de Meyer, ou à lame d'air. Si l'enduction a lieu à l'aide d'un dispositif de revêtement par gravure offset, par exemple par un système à cylindre porte-plaque, la surface à rendre antiadhésive peut se mouvoir avec une plus grande vitesse que le cylindre formeur.

En ce qui concerne les surfaces à rendre antiadhésives traitées dans le cadre de l'invention, il peut s'agir de surfaces de n'importe quel corps solide à température ambiante et 760 mm Hg (absolu). On peut citer comme exemples de telles surfaces celles de papier, de bois, de liège, de feuilles en matière syn-

thétique, de tissus tissés et non tissés en fibre naturelle et synthétique, de substances céramiques, de verre, de métaux, de papiers enduits par du polyéthylène et de cartons, y compris de cartons d'amiante. En ce qui concerne le papier, il peut s'agir
5 de sortes de papier inférieures comme des papiers absorbants, y compris de papiers kraft bruts, c'est-à-dire non traités par des produits chimiques et/ou des corps naturels polymériques ayant un poids de 60 à 150 g/m², de papiers non encollés, de papiers à grains grossiers, de papiers contenant du bois, de papiers non
10 satinés ou non calandrés, de papier lissé sur un côté par un cylindre à sec lors de la fabrication, sans autre mesure dispensable, et appelé "papier frictionné", papier non enduit ou papier obtenu à partir de déchets de papiers, c'est-à-dire de papiers goudron ou papiers gris. Mais on peut évidemment prendre
15 comme papier à traiter selon l'invention des papiers de haute qualité comme des papiers peu absorbants, des papiers collés, des papiers à grains fins, des papiers délignifiés, des papiers calandrés ou satinés, des papiers parchemins, des papiers parcheminés ou pré-enduits. Les cartons peuvent également être de
20 qualité supérieure ou inférieure.

On peut réaliser la réticulation connue en soi des organopolysiloxanes (1), dans le procédé selon l'invention, de la même façon que dans les procédés connus pour la fabrication de revêtements antiadhésifs à partir de diorganopolysiloxanes présentant, dans chaque motif terminal, des groupes vinyliques liés au silicium ; d'organosiloxane présentant au moins 3 atomes d'hydrogène liés à un silicium par molécule et de catalyseur favorisant l'addition de l'hydrogène lié à un silicium au groupe vinylique. Cette réticulation a lieu par chauffage au moins à
25 80°C, par exemple dans un four ou dans un canal chauffant ou sur un rouleau chauffé ou une plaque chauffée. Pour éviter d'endommager les surfaces devant être rendues antiadhésives, on préfère éviter, lors de ce chauffage, des températures supérieures à 250°C. On préfère des températures de 100 à 220°C. 3 à 180 secondes sont le plus souvent suffisantes pour une réticulation complète. Le procédé selon l'invention convient par exemple pour la fabrication de papier de séparation, de couverture et de doublage, y compris de papier de doublage qu'on applique dans la fabrication par exemple de feuilles coulées ou décoratives ou
35 40 pour des corps cellulaires. Le procédé selon l'invention convient

de plus par exemple pour la fabrication de cartons, de feuilles et de tissus de séparation, de couvertures et de doublage, pour apprêter l'envers de bandes auto-collantes ou de feuilles auto-collantes ou le côté écrit d'étiquettes auto-collantes. Le procédé selon l'invention convient également pour l'apprêt de matériaux d'emballage par exemple en papier, pour des boîtes en carton, des feuilles métalliques et de tonneaux par exemple en carton, en matière plastique, en bois ou en fer destinés par exemple pour le stockage et/ou le transport de marchandises collantes comme des colles, des aliments collants comme par exemple des gâteaux, du miel, de bonbons, de viandes, de bitume, d'asphalte, de pièces métalliques graissées et de caoutchouc brut. Un autre exemple d'utilisation du procédé selon l'invention est l'apprêt de support pour transférer les couches collées dans les procédés dits de transfert.

Dans les exemples suivants, toutes les données de parties et de pourcentages sont en poids, sauf indication contraire.

On prépare comme suit le mélange de complexe de platine de vinylsiloxane et de diluant de la façon suivante.

On ajoute 20 parties en poids de bicarbonate de sodium à un mélange de 10 parties en poids de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 20 parties en poids de divinyl-1,3, tétraméthyl-1,1,3,3 et 50 parties en poids d'éthanol. On chauffe le mélange 30 minutes à l'ébullition sous reflux avec agitation, on le laisse ensuite 15 heures et on filtre. On chasse les composants volatils du filtrat sous environ 12 mm Hg (absolu). On obtient comme résidu 17 parties en poids d'un liquide qu'on dissout dans le benzène. On filtre la solution et on chasse le benzène du filtrat. On mélange le résidu avec un diméthylpolysiloxane présentant des motifs vinyldiméthylsiloxanes comme motifs terminaux avec une viscosité de 1 400 cP à 23°C comme diluant en quantité telle que le mélange contient 1% en poids de platine calculé comme élément.

Exemple 1 -

On ajoute à 100 parties d'un diméthylpolysiloxane, présentant des motifs vinyldiméthylsiloxanes comme motifs terminaux ayant une viscosité de 270 cP à 25°C, tout d'abord 0,25 partie de méthyl-2 butine-3 ol-2, puis 0,25 partie du mélange de complexe de platine d'un vinylsiloxane et de diluant dont la préparation est décrite ci-dessus et enfin 2 parties d'un copolymère à partir de 4 moles % de motifs triméthylsiloxanes, 72 moles % de motifs

méthylhydrogénosiloxanes et 24 moles % de motifs diméthylsiloxanes possédant une viscosité de 50 cP à 25°C et une teneur en hydrogène lié au silicium de 0,36%. On porte le mélange ainsi obtenu après les temps indiqués sur le tableau 1 sur un papier peu absorbant à l'aide d'un agitateur en verre en quantité d'environ 6 à 8 g/m². Pour la réticulation du diméthylpolysiloxane, on suspend le papier ainsi enduit dans une étuve portée à 120°C ou 150°C. A 120°C, le revêtement est stable envers le frottement après 20 secondes, à 150°C le revêtement est stable envers le frottement après 10 secondes si l'application du mélange avait lieu 0 à 6 heures après sa préparation. A 120°C le revêtement est solide envers le frottement après un temps également relativement court de 25 secondes, à 150°C le revêtement est stable envers le frottement après 12 secondes si l'application de mélange de revêtement a lieu 24 heures après sa préparation.

On pose sur les papiers enduits une bande autocollante ("Tesafilem" de Beiersdorf AG Hamburg, RFA, la partie du mot "Tesa" est une marque déposée) ayant une largeur de 2 cm et on presse à l'aide d'un rouleau en caoutchouc avec une force de 15 kg/cm². Après chauffage pendant 24 heures à 70°C, sous une charge de 20 kg/cm², et refroidissement à 20°C, on enlève la bande collante sous un angle de 180°C avec une vitesse de 30 cm/minute. On mesure la force nécessaire pour enlever cette bande que l'on appelle dans le tableau "force de séparation". Les indications dans le tableau concernant la force collante résiduelle désignent la valeur de la force de collage de la bande collante déterminée avant que l'on ne presse cette bande sur le papier enduit et on la prend comme base 100%.

T a b l e a u 1

30	Temps entre la préparation du mélange et son application sur le papier	Force de séparation	Force de col- lage résiduel- le		
				heures	P/cm
	0	2	100		
35	1	3	89		
	2	3	83		
	3	2	88		
	4	2	93		
	5	3	89		
40	6	3	98		
	24	1	86		

Exemple 2 -

a) On mélange 100 parties d'un diméthylpolysiloxane, présentant des motifs vinyldiméthylsiloxanes comme motifs terminaux avec une viscosité d'environ 560 cP à 25°C, tout d'abord 5 avec 0,3 partie d'éthylnylcyclohexanol fondu, ensuite avec 0,4 partie du mélange de complexe de platine vinylsiloxane et de diluant dont on a décrit plus haut la préparation, et enfin avec 3 parties de l'organopolysiloxane présentant des hydrogènes liés au silicium décrits dans l'exemple 1. On fait circuler 250 g 10 du mélange ainsi obtenu à l'aide d'une pompe à engrenage ayant un débit d'environ 60 litres par heure. Chaque heure on mesure la viscosité du mélange à 25°C et le temps nécessaire pour obtenir, à 150°C dans le four, un revêtement résistant au frottement à partir du mélange porté en une quantité d'environ 8 g/m² sur du 15 papier satiné à l'aide d'un agitateur en verre, c'est-à-dire la durée de réticulation à 150°C. On obtient les résultats suivants.

T a b l e a u 2

Durée du pompage heure	Passage à travers la pompe (nombre de fois)	Viscosité cP	Durée de réticulation à 150°C	
			Durée de pompage heure	secondes
0	0	554,4		8
1	240	545		8
2	480	582		8
3	720	566		8
25	4	583		8
	5	593		8
	6	598		8
	7	602		8

Les résultats de cet exemple montrent que les mélanges 30 selon l'invention sont très stables avant la réticulation, même sous forte sollicitation mécanique.

b) On porte le mélange dont la préparation a été décrite sous a) à l'aide d'un système de cylindre porte-plaque dans le procédé offset dans une installation en continu sur du papier 35 peu absorbant à surface très lisse en une quantité de 1,0 à 1,4 g/m² et on réticule dans un canal de séchage aux températures et avec les temps indiqués dans le tableau suivant. On détermine la force de séparation et la force collante résiduelle comme indiqué dans le tableau 1.

	Température de la réticulation °C	Durée de réticulation secondes	Force de séparation p/cm	Force de collage résiduelle %
5	100	60	2	93
	110	40	2	95
	120	16	2	98
	130	13,7	2	90
	140	10,6	1	98
10	150	8	1	95
	160	6	1	86
	180	4,2	2	78
	200	3,2	2	80

Exemple 3 -

15 On répète le mode d'emploi décrit dans l'exemple 1 avec la modification que l'on utilise, à la place du papier peu absorbant, du papier enduit par du polyéthylène ou du papier parchemin pesant 67 g/cm^2 . Même sur ces bases lisses, le revêtement résiste aux frottements, il possède donc une solidité mécanique élevée,

20 bien que l'on n'ait pas utilisé d'organopolysiloxane ne présentant que dans ses motifs terminaux de l'hydrogène lié au silicium, ni de méthylvinylpolysiloxane avec au moins 3 groupes vinyliques liés au silicium par molécule. On obtient les valeurs suivantes par détermination, comme dans l'exemple 1, de la force de séparation

25 et de la force de collage résiduelle.

	Force de séparation p/cm	Force résiduelle de collage %
Papier enduit de polyéthylène	6	80
30 Papier parchemin	9	85

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de revêtements antiadhésifs par application de mélanges constitués essentiellement par (1) un diorganopolysiloxane présentant un groupe vinylique lié à un silicium dans chaque motif terminal et dépourvu pour le reste de liaisons multiples aliphatiques, (2) un organopolysiloxane présentant au moins 3 atomes d'hydrogène liés au silicium par molécule, (3) un complexe de platine d'un vinylsiloxane et (4) un inhibiteur de l'addition de l'hydrogène lié au silicium sur les liaisons multiples aliphatiques à température ambiante sur les surfaces qu'il s'agit de rendre antiadhésives et réticulation de façon connue des organopolysiloxanes (1), caractérisé par le fait que l'on utilise comme inhibiteur de l'addition de l'hydrogène lié à un silicium sur la liaison multiple aliphatique à température ambiante (4) au moins un composé organique ou silico-organique ayant un point d'ébullition d'au moins 25°C à 760 mm Hg (absolu) et au moins une liaison triple aliphatique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise comme composé organique, avec un point d'ébullition d'au moins 25°C à 760 mm Hg (absolu) et au moins une triple liaison aliphatique, le méthyl-2 butine-3 ol-2 et/ou l'éthynylcyclohexanol.